

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-299286

(43)公開日 平成5年(1993)11月12日

(51)Int.Cl.¹
H01G 4/12

識別記号
349

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数15(全 12 頁)

(21)出願番号 特願平4-97616

(22)出願日 平成4年(1992)4月17日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 野井 慶一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 上野 巖

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 生越 洋一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小銀治 明 (外2名)

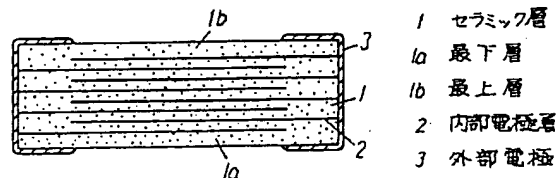
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 積層型セラミック素子およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 電子機器で発生するノイズや静電気等の異常高電圧から半導体素子等を保護するために使用されるコンデンサ特性とバリスタ特性とを併せもつ積層型セラミック素子において、高湿度中に長期間放置しても電気特性の劣化が小さい耐湿性、信頼性に優れたものを提供する。

【構成】 セラミック層1と内部電極層2とが交互に積層され両端部に外部電極3を形成した積層型セラミック素子において、その最下層1aおよび最上層1bを内部のセラミック層1よりもガラス成分の多い組成とすることにより、表面部分が緻密になって空気中の水分のセラミック層1への浸入が防止され、水分による電気特性の劣化が抑制される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】セラミック層と内部電極層とが交互に複数層積層された積層体と、その積層体の両端部に前記内部電極層と導通するように形成された外部電極とを備え、前記セラミック層のうちの最上層および最下層の全体または一部が内部のセラミック層よりも緻密に構成された積層型セラミック素子。

【請求項2】セラミック層と内部電極層とが交互に複数層積層された積層体と、その積層体の両端部に前記内部電極層と導通するように形成された外部電極とを備え、前記セラミック層のうちの最上層および最下層の全体または一部の組成が内部のセラミック層の組成よりもガラス成分を多く含有する積層型セラミック素子。

【請求項3】最上層の中間および最下層の中間に内部のセラミック層の組成よりもガラス成分を多く含有する組成のセラミック層を設けた請求項2記載の積層型セラミック素子。

【請求項4】セラミック層と内部電極層とが交互に複数層積層された積層体と、その積層体の両端部に前記内部電極層と導通するように形成された外部電極とを備え、前記積層体の表面における前記外部電極の非形成部分の全部または一部に前記セラミック層の組成よりも多くのガラス成分を含有するセラミック被覆層を設けた積層型セラミック素子。

【請求項5】セラミック層のうちの最上層の中間および最下層の中間に内部のセラミック層の組成よりもガラス成分を多く含有する組成のセラミック層を設けた請求項4記載の積層型セラミック素子。

【請求項6】ガラス成分が、耐酸性または耐アルカリ性を有するガラスからなる請求項2、3、4または5記載の積層型セラミック素子。

【請求項7】セラミック層の主成分が、 SrTiO_3 またはそのSrの一部をCa、Mg、Baのうちの一種以上で置換した酸化物からなる請求項1、2、3、4、5または6記載の積層型セラミック素子。

【請求項8】セラミックスを主成分としその平均粒子径が互いに異なる2種類の生シートを準備する工程と、前記平均粒子径が小さい生シートを複数枚積層する工程と、その上に前記平均粒子径が大きい生シートと内部電極層とを交互に複数層積層する工程と、その上に前記平均粒子径が小さい生シートを複数枚積層した後加圧、圧着して成形体を作製する工程と、その成形体を還元性雰囲気中で焼成した後再酸化する工程と、外部電極を形成する工程とを備えた積層型セラミック素子の製造方法。

【請求項9】セラミックスを主成分とし後工程の成形体作製工程で使用する圧力よりも大きい圧力で加圧された生シートと無加圧の生シートとの2種類を準備する工程と、前記加圧された生シートを複数枚積層する工程と、その上に前記無加圧の生シートと内部電極層とを交互に複数層積層する工程と、その上に前記加圧された生シ

トを複数枚積層した後加圧、圧着して成形体を作製する工程と、その成形体を還元性雰囲気中で焼成した後再酸化する工程と、外部電極を形成する工程とを備えた積層型セラミック素子の製造方法。

【請求項10】セラミックスを主成分としガラス成分の含有率が互いに異なる2種類の生シートを準備する工程と、前記ガラス成分が多い生シートを複数枚積層する工程と、その上に前記ガラス成分が少い生シートと内部電極層とを交互に複数層積層する工程と、その上に前記ガラス成分が多い生シートを複数枚積層した後加圧、圧着して成形体を作製する工程と、その成形体を還元性雰囲気中で焼成した後再酸化する工程と、外部電極を形成する工程とを備えた積層型セラミック素子の製造方法。

【請求項11】ガラス成分が多い生シートを複数枚積層する代りに、前記ガラス成分が多い生シートをガラス成分が少い生シートの中間に挟むように複数枚積層する請求項10記載の積層型セラミック素子の製造方法。

【請求項12】セラミックスを主成分とする生シートを複数枚積層する工程と、その上に前記生シートと内部電極層とを交互に複数層積層する工程と、その上に前記生シートを複数枚積層した後加圧、圧着して成形体を作製する工程と、その成形体を還元性雰囲気中で焼成した後再酸化する工程と、外部電極を形成する工程とを備え、前記再酸化後の焼結体の表面の全部または一部に前記生シートの組成よりも多くのガラス成分を含有するセラミックスを主成分とする塗布剤を塗布した後酸性雰囲気中または不活性雰囲気中で焼成する積層型セラミック素子の製造方法。

【請求項13】セラミックスを主成分とする生シートを複数枚積層する工程と、その上に前記生シートと内部電極層とを交互に複数層積層する工程と、その上に前記生シートを複数枚積層した後加圧、圧着して成形体を作製する工程と、外部電極を形成する工程とを備え、前記成形体の表面の全部または一部に前記生シートの組成よりも多くのガラス成分を含有するセラミックスを主成分とする塗布剤を塗布し、さらに還元性雰囲気中で焼成した後再酸化する積層型セラミック素子の製造方法。

【請求項14】生シートを複数枚積層する工程が、前記生シートの組成よりもガラス成分を多く含有する組成の生シートを前記生シートの中間に挟むように複数枚積層する工程からなる請求項12または13記載の積層型セラミック素子の製造方法。

【請求項15】生シートの主成分のセラミックスに、 SrTiO_3 またはそのSrの一部をCa、Mg、Baのうちの一種以上で置換した酸化物を用いる請求項8、9、10、11、12、13または14記載の積層型セラミック素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子機器や電気機器で

3

発生するノイズ、パルス、静電気などの異常高電圧からIC、LSIなどの半導体素子および電子回路を保護する積層型セラミック素子およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器や電気機器は小型化、多機能化を実現するためにIC、LSIなどの半導体素子が広く用いられ、それに伴って電子機器や電気機器のノイズ、パルス、静電気などの異常高電圧に対する耐力は低下している。そこでこれら電子機器や電気機器のノイズ、パルス、静電気などの異常高電圧に対する耐力を確保するためにフィルムコンデンサ、電解コンデンサ、半導体セラミックコンデンサ、積層セラミックコンデンサなどが用いられているが、これらは電圧の比較的低いノイズや高周波ノイズの吸収、抑制には優れた特性を示すものの高い電圧のパルスや静電気に対しては効果を示さず、半導体素子の誤動作や破壊を引き起こすことがある。

【0003】また高い電圧のパルスや静電気を吸収、抑制するためにはSiC、ZnO系バリスタが用いられているが、電圧の比較的低いノイズや高周波ノイズの吸収、抑制には効果を示さず半導体素子の誤動作を引き起こすことがある。これら両者の欠点を補完するものとして、特開昭57-27001号公報、特開昭57-35303号公報に示されているように、コンデンサ特性とバリスタ特性とを併せ持つSrTiO₃系セラミック素子が開発され使用されている。

【0004】一方電子部品の分野においては、機器の小型化に対応して軽薄短小化、高性能化がますます進み面実装可能なチップ部品の開発が必要不可欠になってきている。これらに対応して特開昭54-53248号公報、特開昭54-53250号公報、特開昭59-215701号公報、特開昭63-219115号公報などに示された積層型の例があるが、これらの方法はプロセス的に複雑であったり、得られた特性が目的を達成するのに不十分であったりして未だに実用化の段階に達していない。

【0005】そこで、実用化可能なコンデンサ特性とバリスタ特性とを併せ持つ積層型のセラミック素子として、粒界絶縁型半導体セラミックコンデンサおよびその製造方法を特開平3-1516号公報に提案した。その内容は次の通りである。

【0006】この粒界絶縁型半導体セラミックコンデンサは、 $Sr_{(1-x)}Ba_x$ とTiのモル比が $0.95 \leq Sr_{(1-x)}Ba_x/Ti < 1.00$ となるように過剰のTiを含有した $Sr_{(1-x)}Ba_xTiO_3$ （ただし、 $0 < x \leq 0.3$ ）に、Nb₂O₅、Ta₂O₅、V₂O₅、W₂O₅、Dy₂O₃、Nd₂O₃、Y₂O₃、La₂O₃、CeO₂の内の少なくとも一種類以上を0.05~2.0mol%と、MnとSiをそれぞれMnO₂とSiO₂に換算して合計

4

量で0.2~5.0mol%と、NaAlO₂を0.05~4.0mol%含ませた組成物からなるものである。

【0007】その製造方法は、まず、この組成物の混合粉末を出発原料とし、その混合粉末を粉砕、混合、乾燥した後、空气中または窒素雰囲気中で仮焼する。仮焼後、再度粉砕した粉末を有機バインダーとともに溶媒中に分散させて生シートにし、その後この生シートの上に、内部電極ペーストを交互に対向する端縁に至るように印刷（ただし、最上層および再下層の生シートには印刷せず）する。

【0008】次に、この内部電極ペーストの印刷された生シートを積層、加圧、圧着して成形体を得、その後この成形体を空气中で仮焼する。そして、仮焼後、還元または窒素雰囲気中で焼成し、さらに空气中で再酸化した後、内部電極を露出させた両端に外部電極ペーストを塗布し焼き付けて製造するというものであった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の積層型セラミック素子においては、前記従来例で示したように様々な材料組成、製造方法が開発されてきたが、いずれの場合もプロセス的に複雑であったり得られた特性が目的を達成するのに不十分であったりして実用化のレベルに達していないという問題点を有していた。また、特開平3-1516号公報で示した新しい積層型セラミック素子は、空气中の水分の吸着などにより電気特性の経時変化が起こって耐湿性が不十分であるといった問題点を有していた。

【0010】本発明は前記従来の問題点を解決するもので、実用化が可能な比較的容易な製造方法で、電気特性の安定な耐湿性に優れた積層型セラミック素子およびその製造方法を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために本発明の積層型セラミック素子は、セラミック層と内部電極層が交互に積層された積層型セラミック素子の最上層と最下層との一部分または全体をそれ以外のセラミック層より、たとえばガラス成分を多くして緻密にした、あるいは積層型セラミック素子の表面に緻密なセラミック被覆層を設けるものである。

【0012】また、本発明の積層型セラミック素子の製造方法は、最上層および最下層形成用の生シートにセラミックスの平均粒子径が小さいものやガラス成分の多いものを用いて積層したり、あるいは焼結体の表面にガラス成分の多い塗布剤を塗布してセラミック被覆層を形成するものである。

【0013】

【作用】この構成によれば、セラミック層と内部電極層が交互に積層された積層型セラミック素子の最上層と最下層のセラミック層をそれ以外のセラミック層より緻密

10

20

30

40

50

にすることにより、表面の気孔率が小さくなって空気中の水分などをセラミック層内部に吸着または吸収することが少なくなるため、セラミック層の見かけの表面抵抗の劣化を抑制することができ、耐湿性を著しく改善することができる。

【0014】また、最上層および最下層を他のセラミック層よりガラス成分を多く含ませて比較的低温で成形体を液相焼結することにより、表面が緻密な焼結体を得ることができ耐湿性に優れたものが得られる。特に低熔点ガラスがこの目的には有効である。

【0015】また、積層型セラミック素子の外側表面にガラス成分を多く含むセラミックスを主成分とする塗布剤を塗布することにより、焼結体の表面にセラミック被覆層を形成することができるため、焼結体そのものが緻密でなくても表面に形成されるセラミック被覆層により空気中の水分などがセラミック層内部に吸着または吸収することを抑制し、セラミック層の見かけの表面抵抗の劣化を抑制することができ、特に耐湿性を著しく改善することができる。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0017】（実施例1）図1は本発明の第1の実施例における積層型セラミック素子の断面図である。図1において、1はチタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック層、1a、1bはこのセラミック層1のそれぞれ最下層および最上層である。ただし、最下層1aおよび最上層1bの成分は内部のセラミック層1の成分よりもガラス成分を多く含んでいる。2はPdからなる内部電極層でセラミック層1と交互に配置され、かつその一端が交互にセラミック層1の異なる端縁まで引き出されている。3は内部電極層2の端縁と導通するように両端部に形成された外部電極で、内側がAg、中間がNi、外側が半田の3層構造となっている。

【0018】このように構成された積層型セラミック素子の製造方法について以下に説明する。図2はその製造工程における生シートの積層状態を示す分解斜視図で、4は次に説明する生シートA、4a、4bは生シートB、5は内部電極層である。

【0019】まず、第1成分として SrCO_3 、 CaCO_3 、 TiO_2 を $(\text{Sr}_{0.98}\text{Ca}_{0.02})_{0.995}\text{TiO}_3$ の組成比になるようにして99.2モル%、第2成分として Nb_2O_5 を0.3モル%、第3成分として MnCO_3 を0.2モル%、 Cr_2O_3 を0.1モル%、第4成分として SiO_2 を0.2モル%秤量し、ボールミルなどにより40時間混合、粉碎し、乾燥した後空気中で900℃で2時間仮焼し、再びボールミルなどにより50時間混合、粉碎し平均粒径が1.0μm以下になるようにする。こうして得られた粉末にブチラール系樹脂などの有機バインダーと有機溶剤を混合してスラリー状とし、ド

クター・ブレード法などのシート成形法により厚さ50μm程度の生シートを得、所定の大きさに切断して生シートA4とする。

【0020】次に、第1成分として SrCO_3 、 CaCO_3 、 TiO_2 を $(\text{Sr}_{0.98}\text{Ca}_{0.02})_{0.995}\text{TiO}_3$ の組成比になるようにして98.1モル%、第2成分として Nb_2O_5 を0.3モル%、第3成分として MnCO_3 を0.2モル%、 Cr_2O_3 を0.1モル%、第4成分として SiO_2 を0.4モル%、第5成分として Na_2SiO_3 を0.9モル%秤量し、ボールミルなどにより40時間混合、粉碎し、乾燥した後空気中で900℃で2時間仮焼し、再びボールミルなどにより50時間混合、粉碎して平均粒径が1.0μm以下になるようにする。こうして得られた粉末にブチラール系樹脂などの有機バインダーと有機溶剤を混合してスラリー状とし、ドクター・ブレード法などのシート成形法により厚さ50μm程度の生シートを得、所定の大きさに切断して生シートB4a、4bとする。

【0021】次に、最下層1aとなる生シートB4aを所定の枚数積層し、その上に生シートA4を積層した後Pdなどからなる内部電極層5をスクリーン印刷などにより形成し、さらに生シートA4の積層と内部電極層5の印刷とを交互に繰り返して所定枚数積層する。その際、内部電極層5は交互に対向して相異なる端縁に至るように印刷する。そして、最上層1bとなる生シートB4bを所定枚数積層し、加熱しながら加圧、圧着し、所定の形状に切断する。

【0022】次に、空気中で800℃で4時間脱脂仮焼し、たとえば $\text{N}_2:\text{H}_2=9:1$ の還元性雰囲気中で1250℃で4時間焼成した後、空気中で950℃で2時間再酸化する。その後、内部電極層2を交互に異なる端縁に露出させた両端面にAgなどからなる外部電極ペーストを塗布し、空気中で800℃で10分間焼成する。次に、このAg電極上にたとえば電解法でNiメッキし、さらに半田メッキをして外部電極3を形成する。

【0023】このようにして得られた積層型セラミック素子の試料について、電気特性の測定および湿中信頼性試験を行った。ただし測定した電気特性は、試料に0.1mAの電流が流れたときの試料の両端に生ずる電圧 $V_{0.1\text{mA}}$ 、周波数1kHzにおける試料の静電容量Cおよび $\tan\delta$ である。また、湿中信頼性試験は、温度85℃、湿度85RH%、課電率90%、放置時間500時間の条件で行い、この試験前後の電圧 $V_{0.1\text{mA}}$ および静電容量Cの変化を比較した。なお、課電率とは試料に印加する電圧を前記電圧 $V_{0.1\text{mA}}$ で除した値のことである。

【0024】その測定結果を（表1）に示す。ただし（表1）における $\Delta V_{0.1\text{mA}}$ は試験前の電圧 $V_{0.1\text{mA}}$ 値に対する試験前後の電圧 $V_{0.1\text{mA}}$ 値の差の割合を百分率で表したものの、 ΔC は試験前の静電容量C値に対する試験

前後の静電容量C値の差の割合を百分率で表したものである。

【0025】なお、(表1)には従来との比較のため、特開平3-1516号公報に記載された製造方法と同様*

*の方法で作製したものの電気特性および湿中信頼性試験結果を従来例として併せて示す。

【0026】

【表1】

試料名	$V_{0.1mA}$ (V)	C (μF)	$\tan \delta$ (%)	$\Delta V_{0.1mA}$ (%)	ΔC (%)
実施例1	12.8	0.79	6.5	3.5	-2.1
従来例	13.3	0.91	9.7	-48.9	30.6

【0027】(表1)から明らかなように、最下層1aおよび最上層1bを SiO_2 や Na_2SiO_3 のガラス成分の多い生シートB4a、4bを用いて形成することにより、緻密な層が形成されるために水分が吸着され難くなり、湿中信頼性試験を施してもほとんど電気特性が変化しない極めて耐湿性に優れた積層型セラミック素子が実現できる。

【0028】(実施例2)図3は本発明の第2の実施例における積層型セラミック素子の斜視図である。図3において、6は図1に示す外部電極3と同様の外部電極、7は最上層および最下層の表面を覆うセラミック被覆層である。このような積層型セラミック素子の製造方法について以下に説明する。

【0029】まず、最下層の形成用に実施例1で用いた生シートAを所定の枚数積層する。次に、その上にPdなどからなる内部電極層をスクリーン印刷により形成し、さらに生シートAと内部電極層とを交互に所定枚数積層する。その際、内部電極層は交互に対向して相異なる端縁に至るように印刷する。そして、最上層の形成用として生シートAを所定枚数積層し、加熱しながら加

圧、圧着して所定の形状に切断する。
【0030】次に、この切断後の成形体を空气中で800℃で4時間脱脂焼し、たとえば $N_2:H_2=9:1$ の還元性雰囲気中で1250℃で4時間焼成した後、空气中で950℃で2時間再酸化して焼結体を得る。その※

※後、内部電極層を交互に異なる端縁に露出させた焼結体の両端部にAgなどからなる外部電極ペーストを塗布し、空气中で800℃で10分間焼成する。

【0031】次に、第1成分として $SrCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 TiO_2 を($Sr_{0.98}Ca_{0.02}$) $0.995TiO_3$ の組成比になるようにして96.0モル%、第2成分として Nb_2O_5 を0.3モル%、第3成分として $MnCO_3$ を0.2モル%、 Cr_2O_3 を0.1モル%、第4成分として SiO_2 を1.4モル%、第5成分として Na_2SiO_3 を2.0モル%秤量し、ボールミルなどにより40時間混合、粉碎し、乾燥した後空气中で900℃で2時間仮焼し、再びボールミルなどにより90時間混合、粉碎し平均粒径が1.0 μm 以下になるようにして塗布剤Dを作製する。そして焼結体の最上層と最下層との表面に塗布剤Dをたとえばスクリーン印刷などの方法によりAg電極部分にはつかないように塗布し、空气中で800℃で10分間焼成する。さらにAg電極上にたとえば電解法でNiメッキさらに半田メッキを施して外部電極6を形成する。

【0032】このようにして得られた積層型セラミック素子の実施例1と同様の電気特性測定および湿中信頼性試験の結果を(表2)に示す。

【0033】

【表2】

試料名	$V_{0.1mA}$ (V)	C (μF)	$\tan \delta$ (%)	$\Delta V_{0.1mA}$ (%)	ΔC (%)
実施例2	11.5	0.88	4.1	3.9	-2.9

【0034】(表2)に示したように、本実施例によればガラス成分を多く含む塗布剤Dを還元焼成後の焼結体の最上層および最下層の表面に塗布した後焼成してセラミック被覆層7を形成することにより、(表1)に示す従来例と比べて $\tan \delta$ が著しく改善され、また湿中信頼性試験による電気特性の変化も極めて小さい。

【0035】また、最上層および最下層の表面にセラミック被覆層7が形成されることにより空气中的水分などがセラミック層内部に吸着および吸収することを抑制するとともに、側面部分および外部電極部分には塗布剤D★50

★を塗布しない構成にすることにより、内部のセラミック層部分の脱バインダー時に発生するガス成分を外部に抜け易くし、デラミネーション、ピンホール、膨れ、亀裂および未分解成分の残存などをなくすことに有効であり、積層型セラミック素子の構造欠陥をなくし電気特性を安定化することができる。

【0036】(実施例3)最下層の形成用に実施例1で用いた生シートAを所定の枚数積層し、その上にPdなどからなる内部電極層をスクリーン印刷などにより形成し、生シートAと内部電極層を交互に所定枚数積層す

る。その際、内部電極層は交互に対向して相異なる端縁に至るように印刷する。そして、最上層の形成用に生シートAを所定枚数積層し、加熱しながら加圧、圧着し、所定の形状に切断する。

【0037】次に、空气中で800℃で4時間脱脂仮焼し、たとえば $N_2:H_2=9:1$ の還元性雰囲気中で1250℃で4時間焼成した後、空气中で950℃で2時間再酸化して焼結体を得る。その後、内部電極層を交互に異なる端縁に露出させた両端面にAgなどからなる外部電極ペーストを塗布し、空气中で800℃で10分間焼成する。

【0038】次に、第1成分として $SrCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 TiO_2 を $(Sr_{0.98}Ca_{0.02})_{0.995}TiO_3$ の組成比になるようにして95.0モル%、第2成分として Nb_2O_5 を0.3モル%、第3成分として $MnCO_3$ を0.2モル%、 Cr_2O_3 を0.1モル%、第4成分として SiO_2 を1.6モル%、第5成分として Na_2SiO_3 を2.8モル%秤量し、ボールミルなどにより40時

*間混合、粉碎し、乾燥した後空气中で900℃で2時間仮焼し、再びボールミルなどにより90時間混合、粉碎し平均粒径が $1.0\mu m$ 以下になるようにして塗布剤Eを作製する。

【0039】次に、焼結体のAg電極部分にたとえば有機樹脂などからなるレジストを塗布し、150℃で5分間乾燥し、塗布剤E中に焼結体全体を浸漬した後150℃で10分間乾燥し、たとえばトルエンなどの有機溶剤中に浸漬してAg電極部分のレジストを除去する。そして空气中で800℃で10分間焼成する。次にAg電極上にたとえば電解法でNiメッキさらに半田メッキを施す。

【0040】このようにして得られた積層型セラミック素子の実施例1と同様の電気特性測定および湿中信頼性試験の結果を(表3)に示す。

【0041】

【表3】

試料名	$V_{0.1mA}$ (V)	C (μF)	$\tan \delta$ (%)	$\Delta V_{0.1mA}$ (%)	ΔC (%)
実施例3	11.9	0.85	3.2	2.7	-2.2

【0042】(表3)に示したように、本実施例によればガラス成分を多く含む塗布剤Eを還元焼成後の焼結体の内部電極層が露出した端面を除いた表面に塗布した後焼成してセラミック被覆層を形成することにより、(表1)に示す従来例と比べて $\tan \delta$ が著しく改善され、また湿中信頼性試験による電気特性の変化も極めて小さい。

【0043】(実施例4)最下層の形成用に実施例1で用いた生シートAを所定の枚数積層し、その上にPdなどからなる内部電極層をスクリーン印刷などにより形成し、生シートAと内部電極層を交互に所定枚数積層する。その際、内部電極層は交互に対向して相異なる端縁に至るように印刷する。そして、最上層の形成用に生シートAを所定枚数積層し、加熱しながら加圧、圧着して成形体とし、所定の形状に切断する。

【0044】次に、第1成分として $SrCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 TiO_2 を $(Sr_{0.98}Ca_{0.02})_{0.995}TiO_3$ の組成比になるようにして98.5モル%、第2成分として Nb_2O_5 を0.3モル%、第3成分として $MnCO_3$ を0.2モル%、 Cr_2O_3 を0.1モル%、第4成分として SiO_2 を0.4モル%、第5成分として Na_2SiO_3 ※

※を). 5モル%秤量し、ボールミルなどにより40時間混合、粉碎し、乾燥した後空气中で900℃で2時間仮焼し、再びボールミルなどにより90時間混合、粉碎し平均粒径が $1.0\mu m$ 以下になるようにし、塗布剤Fとする。

【0045】次に、成形体の最上層と最下層の表面に塗布剤Fをたとえばスクリーン印刷などの方法により内部電極層が露出した部分にはつかないように塗布、乾燥し、次に空气中で800℃で4時間脱脂仮焼し、たとえば $N_2:H_2=9:1$ の還元性雰囲気中で1250℃で4時間焼成した後、空气中で950℃で2時間再酸化する。その後、内部電極層を交互に異なる端縁に露出させた両端面にAgなどからなる外部電極ペーストを塗布し、空气中で800℃で10分間焼成する。次に、Ag電極上にたとえば電解法でNiメッキさらに半田メッキを施す。

【0046】このようにして得られた積層型セラミック素子の実施例1と同様の電気特性測定および湿中信頼性試験の結果を(表4)に示す。

【0047】

【表4】

試料名	$V_{0.1mA}$ (V)	C (μF)	$\tan \delta$ (%)	$\Delta V_{0.1mA}$ (%)	ΔC (%)
実施例4	10.6	0.86	5.5	-2.9	3.5

【0048】(表4)に示したように、本実施例によれば★50★ばガラス成分を多く含む塗布剤Fを積層後の成形体の最

11

上層および最下層の表面に塗布した後、焼成してセラミック被覆層を形成することにより、(表1)に示す従来例と比べて湿中信頼性試験による電気特性の変化が極めて小さく、耐湿性を著しく改善することができる。

【0049】(実施例5)最下層の形成用に実施例1で用いた生シートAを所定の枚数積層し、その上にPdなどからなる内部電極層をスクリーン印刷などにより形成し、生シートAと内部電極層を交互に所定枚数積層する。その際、内部電極層は交互に対向して相異なる端縁に至るように印刷する。そして、最上層の形成用に生

シートAを所定枚数積層し、加熱しながら加圧、圧着して成形体とし、所定の形状に切断する。
【0050】次に、第1成分として SrCO_3 、 CaCO_3 、 TiO_2 を($\text{Sr}_{0.99}\text{Ca}_{0.02}$) 0.995TiO_3 の組成比になるようにして98.0モル%、第2成分として Nb_2O_5 を0.3モル%、第3成分として MnCO_3 を0.2モル%、 Cr_2O_3 を0.1モル%、第4成分として SiO_2 を0.6モル%、第5成分として Na_2SiO_3 を0.8モル%秤量し、ボールミルなどにより40時間混合、粉碎し、乾燥した後空气中で900℃で2時間

仮焼し、再びボールミルなどにより90時間混合、粉碎*

試料名	$V_{0.1\text{mA}}$ (V)	C (μF)	$\tan \delta$ (%)	$\Delta V_{0.1\text{mA}}$ (%)	ΔC (%)
実施例5	11.1	0.79	4.8	-2.4	2.7

【0055】(表5)に示したように、本実施例によればガラス成分を多く含む塗布剤Gを積層後の成形体の内部電極層が露出した端面を除いた表面に塗布した後、焼成してセラミック被覆層を形成することにより、(表1)に示す従来例と比べて湿中信頼性試験による電気特性の変化が極めて小さく、耐湿性を著しく改善することができる。

【0056】(実施例6)まず、実施例1で用いた生シートAを準備する。次に、生シートAと同様の組成を平均粒子径が0.5 μm 以下になるように粉碎し、ブチラール系樹脂などの有機バインダーと有機溶剤を混合してスラリー状とし、ドクター・ブレード法などのシート成形法により厚さ50 μm 程度の生シートを作製し、所定の大きさに切断して生シートCとする。

【0057】次に、生シートCを所定の枚数積層して最下層用とし、その上に生シートAを積層し、Pdなどからなる内部電極層をスクリーン印刷などにより形成し、生シートAと内部電極層を交互に所定枚数積層する。そ※

試料名	$V_{0.1\text{mA}}$ (V)	C (μF)	$\tan \delta$ (%)	$\Delta V_{0.1\text{mA}}$ (%)	ΔC (%)
実施例6	13.4	0.83	1.9	2.8	-2.9

【0061】(表6)に示したように、本実施例によれば★50★ば平均粒子径が小さい粉体を用いて最上層および最下層

12

*し平均粒子径が1.0 μm 以下になるようにして、塗布剤Gとする。

【0051】次に、成形体の内部電極層が露出した部分にたとえば有機樹脂などからなるレジストを塗布し、150℃で5分間乾燥し、塗布剤G中に成形体全体を浸漬した後150℃で10分間乾燥し、たとえばトルエンなどの有機溶剤中に浸漬しレジストを除去する。

【0052】次に、空气中で800℃で4時間脱脂仮焼し、たとえば $\text{N}_2:\text{H}_2=9:1$ の還元性雰囲気中で1250℃で4時間焼成した後、空气中で950℃で2時間再酸化する。その後、内部電極層を交互に異なる端縁に露出させた両端面にAgなどからなる外部電極ペーストを塗布し、空气中で800℃で10分間焼成する。そしてAg電極上にたとえば電解法でNiメッキさらに半田メッキを施す。

【0053】このようにして得られた積層型セラミック素子の実施例1と同様の電気特性および湿中信頼性試験の結果を(表5)に示す。

【0054】

【表5】

※の際、内部電極層は交互に対向して相異なる端縁に至るように印刷する。そして、生シートCを所定枚数積層して最上層用に形成し、加熱しながら加圧、圧着し、所定の形状に切断する。

【0058】次に、空气中で800℃で4時間脱脂仮焼し、たとえば $\text{N}_2:\text{H}_2=9:1$ の還元雰囲気中で1250℃で4時間焼成した後、空气中950℃で2時間再酸化する。その後、内部電極層を交互に異なる端縁に露出させた両端面にAgなどからなる外部電極ペーストを塗布し、空气中で800℃で10分間焼成する。次に、Ag電極上にたとえば電解法でNiメッキさらに半田メッキを施す。

【0059】このようにして得られた積層型セラミック素子の実施例1と同様の電気特性測定および湿中信頼性試験の結果を(表6)に示す。

【0060】

【表6】

を形成したことにより、(表1)に示す従来例よりも $\tan \delta$ 値が著しく改善され、湿中信頼性試験による電機特性の変化も極めて小さくなる。

【0062】なお、本実施例では最上層および最下層全体を平均粒子径の小さい生シートCで構成したが、最上層および最下層の一部分にのみ平均粒子径の小さい生シートCを用いても同様の効果が得られることを確認した。

【0063】(実施例7) 実施例1で示した生シートAをあらかじめ100 (kg/cm²) で加圧しておき、所定の枚数積層して最下層用に形成する。その上にPdなどからなる内部電極層をスクリーン印刷などにより形成し、あらかじめ加圧していない生シートAと内部電極層とを交互に所定枚数積層する。その際、内部電極層は交互に対向して相異なる端縁に至るように印刷する。そして、最上層用に生シートAを所定枚数積層し、加熱しな*

試料名	V _{0.1mA} (V)	C (μ F)	$\tan \delta$ (%)	$\Delta V_{0.1mA}$ (%)	ΔC (%)
実施例7	12.7	0.70	6.8	-4.6	4.0

【0067】(表7)に示したように、本実施例によればあらかじめ高い圧力で加圧した生シートを用いて最上層および最下層を形成することにより、(表1)に示す従来例よりも耐湿性を著しく改善することができる。

【0068】なお、本実施例で示したあらかじめ加圧する圧力は、積層終了後に本加圧する圧力よりも大きく加圧後に生シートが剥離しない範囲であればいくらであっても同様の効果があることを確認した。

【0069】(実施例8) まず、図4の生シートの積層状態を示す分解斜視図に示すように、実施例1で示した生シートA4を所定の枚数積層した後実施例1で用いた生シートB4aを積層し、さらに生シートA4を所定の枚数積層して最下層用とする。その上に生シートA4を積層し、Pdなどからなる内部電極層5をスクリーン印刷などにより形成し、生シートA4と内部電極層5とを交互に所定枚数積層する。その際、内部電極層5は交互に対向して相異なる端縁に至るように印刷する。そして、※

試料名	V _{0.1mA} (V)	C (μ F)	$\tan \delta$ (%)	$\Delta V_{0.1mA}$ (%)	ΔC (%)
実施例8	13.4	0.85	5.4	1.9	-2.4

【0073】(表8)に示したように、本実施例によればガラス成分を多く含む生シートB4a、4bで最上層および最下層の一部分を形成することにより、(表1)に示す従来例と比べて耐湿性を著しく改善することができる。

【0074】(実施例9) まず、実施例1で用いた生シートAを所定の枚数積層した後実施例1で用いた生シ

*がら60 (kg/cm²) の圧力で加圧、圧着し、所定の形状に切断する。

【0064】次に、空气中で800℃で4時間脱脂仮焼し、たとえばN₂:H₂=9:1の還元性雰囲気中で1250℃で4時間焼成した後、空气中で950℃で2時間再酸化する。その後、内部電極層を交互に異なる端縁に露出させた両端面にAgなどからなる外部電極ペーストを塗布し、空气中で800℃で10分焼成する。次に、Ag電極上にたとえば電解法でNiメッキさらに半田メッキを施す。

【0065】このようにして得られた積層型セラミック素子の実施例1と同様の電気特性測定および湿中信頼性試験の結果を(表7)に示す。

【0066】

【表7】

※て、最上層用に生シートA4を所定枚数積層した後生シートB4bを積層し、さらに生シートA4を所定の枚数積層する。そして、加熱しながら加圧、圧着し、所定の形状に切断する。

【0070】次に、空气中で800℃で4時間脱脂仮焼し、たとえばN₂:H₂=9:1の還元性雰囲気中で1250℃で4時間焼成した後、空气中で950℃で2時間再酸化する。その後、内部電極層5を交互に異なる端縁に露出させた両端面にAgなどからなる外部電極ペーストを塗布し、空气中で800℃で10分間焼成する。そして、Ag電極上にたとえば電解法でNiメッキさらに半田メッキを施す。

【0071】このようにして得られた積層型セラミック素子の実施例1と同様の電気特性測定および湿中信頼性試験の結果を(表8)に示す。

【0072】

【表8】

*トBを積層し、さらに生シートAを所定の枚数積層して最下層用とする。その上に生シートAを積層し、Pdなどからなる内部電極層をスクリーン印刷などにより形成し、生シートAと内部電極層とを交互に所定枚数積層する。その際、内部電極層は交互に対向して相異なる端縁に至るように印刷する。そして、最上層用に生シートAを所定の枚数積層した後生シートBを積層し、さらに生

シートAを所定の枚数積層する。そして加熱しながら加圧、圧着し、所定の形状に切断する。

【0075】次に、空气中で800℃で4時間脱脂仮焼し、たとえばN₂:H₂=9:1の還元性雰囲気中で1250℃で4時間焼成した後、空气中で950℃で2時間再酸化する。その後、内部電極層を交互に異なる端縁に露出させた両端面にAgなどからなる外部電極ペーストを塗布し、空气中で800℃で10分間焼成する。

【0076】こうして得られた焼結体の最上層と最下層との表面に実施例2で用いた塗布剤Dをたとえばスクリ*10

試料名	V _{0.1mA} (V)	C (μF)	tan δ (%)	ΔV _{0.1mA} (%)	ΔC (%)
実施例9	11.7	0.95	3.7	1.8	-1.0

【0079】(表9)に示したように、本実施例によればガラス成分を多く含む生シートBで最上層および最下層の一部分を形成し、ガラス成分を多く含む塗布剤Dを還元焼成後の焼結体の最上層および最下層の表面に塗布した後焼成してセラミック被覆層を形成することにより、(表1)に示す従来例と比べてtan δ値および耐湿性を著しく改善することができる。

【0080】(実施例10)まず、実施例9で示したのと同様にしてAg電極を設けた焼結体を得る。こうして得られた焼結体のAg電極部分にたとえば有機樹脂などからなるレジストを塗布し、150℃で5分間乾燥し、※

試料名	V _{0.1mA} (V)	C (μF)	tan δ (%)	ΔV _{0.1mA} (%)	ΔC (%)
実施例10	12.3	0.90	2.9	2.1	1.7

【0083】(表10)に示したように、本実施例によればガラス成分を多く含む生シートBで最上層および最下層の一部分を形成し、ガラス成分を多く含む塗布剤Eを還元焼成後の焼結体の内部電極層が露出した端面を除いた全表面に塗布した後焼成してセラミック被覆層を形成することにより、tan δ値および耐湿性を著しく改善することができる。

【0084】(実施例11)まず、実施例1で用いた生シートAを所定の枚数積層した後実施例1で用いた生シートBを積層し、さらに生シートAを所定の枚数積層して最下層用とする。その上に生シートAを積層し、Pdなどからなる内部電極層をスクリーン印刷などにより形成し、生シートAと内部電極層とを交互に所定枚数積層する。その際、内部電極層は交互に対向して相異なる端縁に至るように印刷する。そして、最上層用に生シートAを所定の枚数積層した後生シートBを積層し、さらに生シートAを所定の枚数積層する。そして加熱しながら加圧、圧着し、所定の形状に切断する。★

*一印刷などの方法によりAg電極部分にはつかないように塗布し、空气中で800℃で10分間焼成する。次にAg電極上にたとえば電解法でNiメッキさらに半田メッキを施す。

【0077】このようにして得られた積層型セラミック素子の実施例1と同様の電気特性測定および湿中信頼性試験の結果を(表9)に示す。

【0078】

【表9】

※実施例3で用いた塗布剤E中に焼結体全体を浸漬した後150℃で10分間乾燥し、たとえばトルエンなどの有機溶剤中に浸漬しAg電極部分のレジストを除去する。そして空气中で800℃で10分間焼成する。次にAg電極上にたとえば電解法でNiメッキさらに半田メッキを施す。

【0081】このようにして得られた積層型セラミック素子の実施例1と同様の電気特性測定および湿中信頼性試験の結果を(表10)に示す。

【0082】

【表10】

★【0085】こうして得られた成形体の最上層と最下層との表面に実施例2で示した塗布剤Dをたとえばスクリーン印刷などの方法により内部電極層が露出した端面部分にはつかないように塗布し、空气中で800℃で10分間焼成する。

【0086】次に、空气中で800℃で4時間脱脂仮焼し、たとえばN₂:H₂=9:1の還元性雰囲気中で1250℃で4時間焼成した後、空气中で950℃で2時間再酸化する。その後、内部電極層を交互に異なる端縁に露出させた両端面にAgなどからなる外部電極ペーストを塗布し、空气中で800℃で10分間焼成する。そしてAg電極上にたとえば電解法でNiメッキさらに半田メッキを施す。

【0087】このようにして得られた積層型セラミック素子の実施例1と同様の電気特性測定および湿中信頼性試験の結果を(表11)に示す。

【0088】

【表11】

17

試料名	$V_{0.1mA}$ (V)	C (μF)	$\tan \delta$ (%)	$\Delta V_{0.1mA}$ (%)	ΔC (%)
実施例11	10.2	0.84	5.1	-2.4	3.0

18

【0089】(表11)に示したように、本実施例によればガラス成分を多く含む生シートBで最上層および最下層の一部分を形成し、ガラス成分を多く含む塗布剤Dを積層後の成形体の最上層および最下層の表面に塗布した後焼成してセラミック被覆層を形成することにより、(表1)に示す従来例と比べて耐湿性を著しく改善することができる。

【0090】(実施例12)まず、実施例11で示したのと同様にして成形体を得る。こうして得られた成形体の内部電極が露出した端面部分にたとえば有機樹脂などからなるレジストを塗布し、150℃で5分間乾燥し、実施例3で用いた塗布剤E中に成形体全体を浸漬した後150℃で10分間乾燥し、たとえばトルエンなどの有機溶剤中に浸漬し外部電極形成用の部分のレジストを除*

* 去する。

【0091】次に、空气中で800℃で4時間脱脂仮焼し、たとえば $N_2:H_2=9:1$ の還元性雰囲気中で1250℃で4時間焼成した後、空气中で950℃で2時間再酸化する。その後、内部電極層を交互に異なる端縁に露出させた両端面にAgなどからなる外部電極ペーストを塗布し、空气中で800℃で10分間焼成する。次にAg電極上にたとえば電解法でNiメッキさらに半田メッキを施す。

【0092】このようにして得られた積層型セラミック素子の実施例1と同様の電気特性測定および湿中信頼性試験の結果を(表12)に示す。

【0093】

【表12】

試料名	$V_{0.1mA}$ (V)	C (μF)	$\tan \delta$ (%)	$\Delta V_{0.1mA}$ (%)	ΔC (%)
実施例12	11.5	0.73	4.6	-1.9	2.5

【0094】(表12)に示したように、本実施例によればガラス成分を多く含む生シートBで最上層および最下層の一部分を形成し、ガラス成分を多く含む塗布剤Eを積層後の成形体の内部電極層が露出した端面を除いた全表面に塗布した後焼成してセラミック被覆層を形成することにより、(表1)に示す従来例と比べて $\tan \delta$ 30 値および耐湿性を著しく改善することができる。

【0095】(実施例13)まず、実施例1で用いた生シートAを所定の枚数積層した後実施例1で用いた生シートBを積層し、さらに生シートAを所定の枚数積層して最下層用とする。その上に生シートAを積層し、Pdなどからなる内部電極層をスクリーン印刷などにより形成し、生シートAと内部電極層とを交互に所定枚数積層する。その際、内部電極層は交互に対向して相異なる端縁に至るように印刷する。そして、最上層用に生シートAを所定枚数積層した後生シートBを積層し、さらに生 40 シートAを所定の枚数積層する。そして加熱しながら加*

* 圧、圧着し、所定の形状に切断する。

【0096】次に、空气中で800℃で4時間脱脂仮焼し、たとえば $N_2:H_2=9:1$ の還元性雰囲気中で1250℃で4時間焼成した後、空气中で950℃で2時間再酸化する。こうして得られた焼結体の側面に実施例2で示した塗布剤Dをたとえばスクリーン印刷などの方法により内部電極が露出した端面部分にはつかないように塗布し、空气中で800℃で10分間焼成する。その後、内部電極層を交互に異なる端縁に露出させた両端面にAgなどからなる外部電極ペーストを塗布し、空气中で800℃で10分間焼成する。そして、Ag電極上にたとえば電解法でNiメッキさらに半田メッキを施す。

【0097】このようにして得られた積層型セラミック素子の実施例1と同様の電気特性測定および湿中信頼性試験の結果を(表13)に示す。

【0098】

【表13】

試料名	$V_{0.1mA}$ (V)	C (μF)	$\tan \delta$ (%)	$\Delta V_{0.1mA}$ (%)	ΔC (%)
実施例13	10.6	0.90	2.8	1.7	-2.9

【0099】(表13)に示したように、本実施例によればガラス成分を多く含む生シートBで最上層および最下層の一部分を形成し、ガラス成分を多く含む塗布剤Dを還元焼成後の焼結体の側面に内部電極が露出した端面★50

★部分にはつかないように塗布した後焼成してセラミック被覆層を形成することにより、側面からの水分の吸着が防止でき、(表1)に示す従来例と比べて $\tan \delta$ 値および耐湿性を著しく改善することができる。

【0100】(実施例14)まず、実施例1で用いた生シートAを所定の枚数積層した後実施例1で用いた生シートBを積層し、さらに生シートAを所定の枚数積層して最下層用とする。その上に生シートAを積層し、Pdなどからなる内部電極層をスクリーン印刷などにより形成し、生シートAと内部電極層を交互に所定枚数積層する。その際、内部電極層は交互に対向して相異なる端縁に至るように印刷する。そして、その上に生シートAを所定の枚数積層した後生シートBを積層し、さらに生シートAを所定の枚数積層して最上層用とする。そして、10 加熱しながら加圧、圧着し、所定の形状に切断する。

【0101】こうして得られた成形体の側面に実施例2で用いた塗布剤Dをたとえばスクリーン印刷などの方法により内部電極層が露出した端面部分にはつかないように*

*に塗布する。次に空気中で800℃で4時間脱脂仮焼し、たとえば $N_2:H_2=9:1$ の還元性雰囲気中で1250℃で4時間焼成した後、空気中で950℃で2時間再酸化する。その後、内部電極層を交互に異なる端縁に露出させた両端面にAgなどからなる外部電極ペーストを塗布し、空気中で800℃で10分間焼成する。そして、Ag電極上にたとえば電解法でNiメッキさらに半田メッキを施す。

【0102】このようにして得られた積層型セラミック素子の実施例1と同様の電気特性測定および湿中信頼性試験の結果を(表14)に示す。

【0103】

【表14】

試料名	$V_{0.1mA}$ (V)	C (μF)	$\tan \delta$ (%)	$\Delta V_{0.1mA}$ (%)	ΔC (%)
実施例14	9.4	1.02	3.0	-2.5	3.1

【0104】(表14)に示したように、本実施例によればガラス成分を多く含む生シートBで最上層および最下層の一部分を形成し、ガラス成分を多く含む塗布剤Dを積層後の成形体の側面に内部電極層が露出した端面部分にはつかないように塗布した後焼成してセラミック被覆層を形成することにより、(表1)に示す従来例に比べて $\tan \delta$ 値および耐湿性を著しく改善することができる。

【0105】なお、実施例1～実施例14ではセラミック粉体の組成については一部の組合せについてののみ示したが、 $SrTiO_3$ またはそのSrの一部をCa、Mg、Baのうちの一種以上で置換した酸化物を主成分とする組成でコンデンサ特性とバリスタ特性とを併せもつものであればどのようなものであってもかまわない。また、ガラス成分についても一部についてののみ示したが、主成分よりも融点の低いものであればどのようなものであってもかまわない。さらに、外部電極上にメッキを施す場合はそのメッキ液のpH値で侵されないだけの耐酸性または耐アルカリ性を有するガラス成分を用いることにより電気特性が劣化しないことを確認した。また、内部電極層および外部電極はPdやAgといった貴金属だけでなくCuやNiといった非金属および非金属の酸化物やそれらの混合物であってもかまわない。

【0106】実施例8、9、10、11、12、13および14に示した最上層および最下層の中間に積層する生シートBの層数は1枚以上であればいくらであってもかまわない。また、生シートBを積層する位置はその積層方向の midpoint 位置に限定されるものではなく、最上層および最下層の中であればどこでもかまわない。

【0107】また、実施例1～実施例14で示した積層型セラミック素子の形状はいずれも5.70mm×5.0※50

20※0mm×2.00mmの直方体状で内部電極層の積層数は10層である。

【0108】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明のコンデンサ特性およびバリスタ特性とを併せもつ積層型セラミック素子は、その最上層および最下層をガラス成分を多く含有させること等により緻密にしたり、または積層型セラミック素子の表面にガラス成分の多いセラミック被覆層を設けることにより、空気中の水分が内部のセラミック層に吸着したり浸入したりすることが抑制され、湿中に長時間放置しても電気特性の劣化がない極めて耐湿性に優れたものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例における積層型セラミック素子の断面図

【図2】同積層型セラミック素子の製造工程における生シートの積層状態を示す分解斜視図

【図3】本発明の第2の実施例における積層型セラミック素子の斜視図

【図4】本発明の第8の実施例における積層型セラミック素子の製造工程における生シートの積層状態を示す分解斜視図

【符号の説明】

1 セラミック層

1a 最下層

1b 最上層

2、5 内部電極層

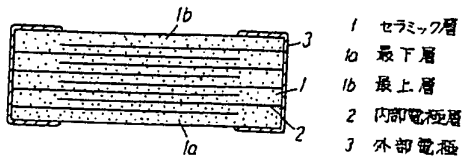
3、6 外部電極

4 生シートA

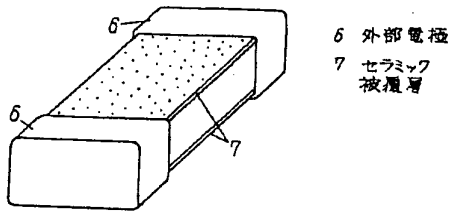
4a、4b 生シートB

7 セラミック被覆層

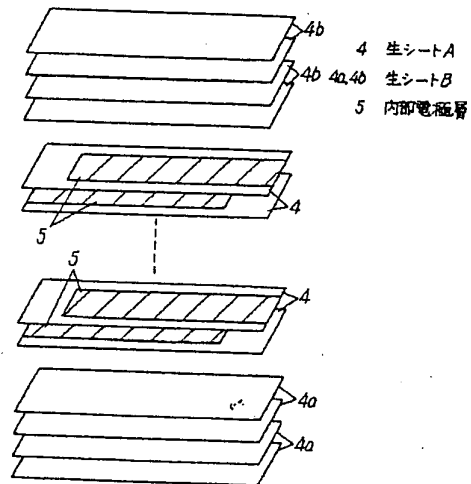
【図1】



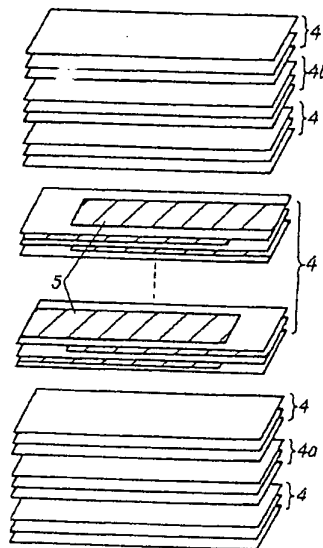
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 若畑 康男
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内